

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-105545

(43)Date of publication of application : 09.04.2003

(51)Int.Cl.

C23C 16/448  
H01L 21/31

(21)Application number : 2001-295447

(71)Applicant : JAPAN PIONICS CO LTD

(22)Date of filing : 27.09.2001

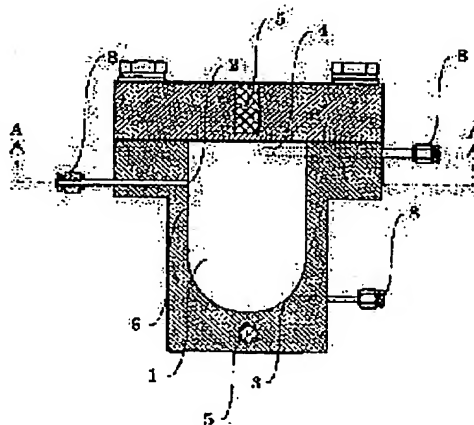
(72)Inventor : TAKAMATSU YUKICHI  
YONEYAMA GAKUO  
KIRIYAMA KOJI

## (54) VAPORIZING AND FEEDING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a vaporizing and feeding method for vaporizing and feeding a liquid CVD raw material, under the atmosphere pressure, to a semiconductor manufacturing apparatus at a desired concentration and flow rate without degrading its quality.

SOLUTION: The liquid CVD raw material is introduced, together with a heated carrier gas, into a vaporizer having a vaporization chamber shaped to a spherical, elliptic-spherical, barrel, cylindrical, conical, frustoconical, hemispherical or their resembling shape or the shape combining these shapes with a vertical line as axis and is vaporized while the inside of the vaporizer is kept under the absolute pressure of 80 to 120 kPa under heating, following which the vapor is fed to the semiconductor manufacturing apparatus.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-105545  
(P2003-105545A)

(43) 公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 2 3 C 16/448

C 2 3 C 16/448

4 K 0 3 0

H 0 1 L 21/31

H 0 1 L 21/31

B 5 F 0 4 5

F

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-295447(P2001-295447)

(22) 出願日 平成13年9月27日(2001.9.27)

(71) 出願人 000229601

日本バイオニクス株式会社  
東京都港区西新橋1丁目1番3号

(72) 発明者 高松 勇吉

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ  
ニクス株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 米山 岳夫

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ  
ニクス株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 桐山 晃二

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ  
ニクス株式会社平塚工場内

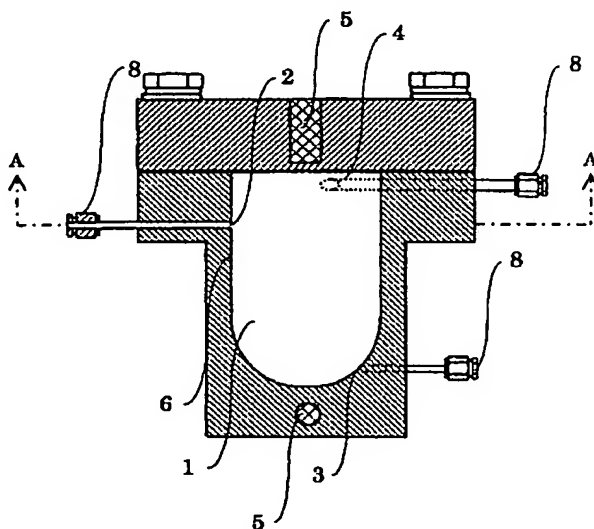
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気化供給方法

(57) 【要約】

【課題】 液体CVD原料を大気圧下で、品質を低下させることなく、所望の濃度及び流量で効率よく半導体製造装置へ気化供給するための気化供給方法を提供する。

【解決手段】 液体CVD原料を、加熱されたキャリアガスとともに、気化室の形状が鉛直線を軸とする球形、楕球形、樽形、円筒形、円錐形、円錐台形、半球形、またはこれらに類似する形状、若しくはこれらを組み合わせた形状である気化器に導入し、気化室内を加熱下80～120kPaの絶対圧力に保ちながら気化させて半導体製造装置へ供給する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体CVD原料を、加熱されたキャリアガスとともに、気化室の形状が鉛直線を軸とする球形、楕球形、樽形、円筒形、円錐形、円錐台形、半球形、またはこれらに類似する形状、若しくはこれらを組み合わせた形状である気化器に導入し、気化室内を加熱下80～120kPaの絶対圧力に保ちながら気化させて、半導体製造装置へ供給することを特徴とする気化供給方法。

【請求項2】 気化器に導入される液体CVD原料の気化後の容積とキャリアガスの容積の比が、1:30～1000である請求項1に記載の気化供給方法。

【請求項3】 気化器が、液体CVD原料の供給口よりも内径の大きいキャリアガスの供給口を有する請求項1に記載の気化供給方法。

【請求項4】 気化器が、液体CVD原料の供給口を複数個有する請求項1に記載の気化供給方法。

【請求項5】 気化供給終了後、減圧装置により気化器内を減圧し、液体CVD原料のキャリアガス供給管への逆拡散を防止する請求項1に記載の気化供給方法。

【請求項6】 気化器が、気化室の中央部に、形状が該気化室の形状に略相似形であり加熱手段が付与された突起を有する構成の気化器である請求項1に記載の気化供給方法。

【請求項7】 半導体製造装置が、常圧プラズマCVDである請求項1に記載の気化供給方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の製造等に用いられる化学気相成長(CVD)装置にガス状のCVD原料を供給するための気化供給方法に関する。さらに詳細には、液体CVD原料を大気圧下で、品質を低下させることなく、所望の濃度及び流量で効率よく気化供給するための気化供給方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの絶縁薄膜においては、ゲート絶縁膜としてSiO<sub>2</sub>、キャパシタ絶縁膜としてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、層間絶縁膜としてPSG(リン・シリコン・ガラス)、BPSG(ボロン・リン・シリコン・ガラス)がある。従来よりこれらをCVD装置により製造するための材料としては、SiH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、PH<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等の気体原料が用いられてきたが、デバイスの三次元化や配線の多層化が進むにつれて、絶縁膜の平坦化に対する要求が高まってきており、ボイド等の欠陥が発生しにくく高品質の薄膜形成が可能な液体原料も使用されている。例えば、SiO<sub>2</sub>膜の原料としてはテトラエトキシケイ素(Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)が、BPSG膜の原料としてはトリメトキシホウ素(B(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)、トリメトキシリン(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)等が用いられている。また、このほかにもSiO<sub>2</sub>の数倍の高い誘電率を示すTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜等の新しい種類の薄膜も開発されているが、

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の原料としては、液体であるペンタエトキシタンタル(Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>)が用いられている。

【0003】CVD原料として液体原料を使用する場合、液体原料はマスフローコントローラー等で流量制御して気化器に供給し、気化器でガス状にした後、CVD装置に供給される。しかし、液体原料は、一般的に蒸気圧が低く、粘度が高く、気化温度と分解温度が接近しているため、その品質を低下させることなく、しかも所望の濃度及び流量で効率よく気化させることは困難なことであった。そのため、気化器の気化室内を加熱するとともに、気化室内を減圧に保ちながら気化させて、CVD装置へ供給する方法が多く実施されている。

【0004】液体CVD原料の気化方法としては、例えば気化器の原料供給口において噴霧した液体CVD原料を気化器内に拡散することにより気化させる方法、あるいは気化器内に設けられた超音波振動子の振動により霧状にするとともに加熱して気化させる方法等がある。これらの方法においては、液体CVD原料がミストの状態ではCVD装置へ供給される恐れがある等の欠点があったが、気化室内を減圧にすることにより前記欠点が緩和され、過剰な熱をかけることなく効率よく液体CVD原料を気化させることが可能である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】プラズマCVDは、一般的に減圧下において、CVD原料を含むガスを高電界による電気エネルギーで放電させて分解し、生成される物質を化学反応により基板上に堆積させる方法である。しかしながらプラズマCVDは、常圧下で行なうことにより、例えばテトラエトキシケイ素等の有機ケイ素化合物を用いたSiO<sub>2</sub>膜では、ステップ被覆性及び平坦化に優れた形状が得られる利点がある。その他、減圧下のプラズマCVDでは得られない組成の薄膜や低温成長が可能であるという利点、プラズマによる堆積とエッチングの両性を利用できるという利点がある。

【0006】そのため、液体CVD原料を大気圧下で気化させる方法が望まれるが、前述のとおり、従来の気化供給方法により大気圧下で液体CVD原料の気化を行なう場合は、気化効率の低下、CVD原料の過熱等により、薄膜の品質、純度に悪影響を及ぼす虞があった。従って、本発明が解決しようとする課題は、液体CVD原料を大気圧下で、品質を低下させることなく、所望の濃度及び流量で効率よく気化供給するための気化供給方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの課題を解決すべく鋭意検討した結果、気化室の形状が鉛直線を軸とする球形、楕球形、樽形、円筒形、円錐形、円錐台形、半球形等である気化器を用いることにより、液体CVD原料を大気圧下で、品質を低下させることなく、所望の濃度及び流量で効率よく気化し得ることを見

い出し本発明に到達した。

【0008】すなわち本発明は、液体CVD原料を、加熱されたキャリアガスとともに、気化室の形状が鉛直線を軸とする球形、楕球形、樽形、円筒形、円錐形、円錐台形、半球形、またはこれらに類似する形状、若しくはこれらを組み合わせた形状である気化器に導入し、気化室内を加熱下80～120kPaの絶対圧力に保ちながら気化させて、半導体製造装置へ供給することを特徴とする気化供給方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、液体CVD原料を気化させて、半導体製造装置に供給する気化供給方法に適用される。本発明の気化供給方法は、液体CVD原料を、加熱されたキャリアガスとともに、気化室の形状が鉛直線を軸とする球形、楕球形、樽形、円筒形、円錐形、円錐台形、半球形、またはこれらに類似する形状、若しくはこれらを組み合わせた形状である気化器に導入し、気化室内を加熱下、大気圧あるいは大気圧に近い圧力に保ちながら気化させて、常圧プラズマCVD等の半導体製造装置へ供給する気化供給方法である。

【0010】液体CVD原料は、蒸気圧が低く、気化温度と分解温度が接近しているため、大気圧下で気化させるためには、液体CVD原料を過熱させることなく極めて急速でかつ均一に気化させる必要がある。本発明の気化供給方法は、前記の気化器を用いるとともに、液体CVD原料と接触させて気化させるために使用する加熱されたキャリアガスの供給量を、減圧下の場合の数十倍に増加し、液体CVD原料への接触加熱の効率を向上させることによって、大気圧下においても品質を低下させることなく、所望の濃度及び流量で効率よくCVD原料を気化できることを見出し成されたものである。

【0011】本発明の気化供給方法を適用できるCVD原料は、常温で液体であれば特に制限はなく、用途に応じて適宜選択、使用される。例えばテトラiso-プロポキシチタン( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ )、テトラn-プロポキシチタン( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ )、テトラtert-ブトキシジルコニウム( $\text{Zr}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$ )、テトラn-ブトキシジルコニウム( $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ )、テトラメトキシバナジウム( $\text{V}(\text{OCH}_3)_4$ )、トリメトキシバナジウム( $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ )、ペンタエトキシニオブ( $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ )、ペンタエトキシタンタル( $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ )、トリメトキシホウ素( $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ )、トリiso-プロポキシアルミニウム( $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ )、テトラエトキシケイ素( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )、テトラエトキシゲルマニウム( $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )、テトラメトキシスズ( $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ )、トリメトキシリン( $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ )、トリメトキシホスフィンオキシド( $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ )、トリエトキシヒ素( $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )、トリエトキシアンチモン( $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )等の常温で液体のアルコキシドを挙げることができる。

【0012】また、前記のほか、トリメチルアルミニウム( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ )、ジメチルアルミニウムハイドライド( $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ )、トリiso-ブチルアルミニウム( $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3$ )、ヘキサフルオロアセチルアセトン銅ビニルトリメチルシラン( $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CHCu}\cdot\text{CH}_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ )、ヘキサフルオロアセチルアセトン銅アリルトリメチルシラン( $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CHCu}\cdot\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )、ビス(iso-プロピルシクロペンタジエニル)タングステンジハライド( $(\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$ )、テトラジメチルアミノジルコニウム( $\text{Zr}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ )、ペンタジメチルアミノタンタル( $\text{Ta}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_5$ )、ペンタジエチルアミノタンタル( $\text{Ta}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_5$ )、テトラジメチルアミノチタン( $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ )、テトラジエチルアミノチタン( $\text{Ti}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ )等の常温で液体の原料を例示することができる。

【0013】以下、本発明の気化供給方法を、図1～図7に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。図1及び図3は本発明の気化供給方法に用いることができる気化器の例を示す縦断面図、図2及び図4は各々図1のA-A'面、図3のB-B'面における断面図、図5は図3の気化器におけるキャリアガス供給口の向きを例示する横断面図及び縦断面図、図6は図1、図3以外の気化器の例を示す縦断面図、図7は本発明の気化供給方法を適用した気化供給システムの一例を示す構成図である。

【0014】本発明の気化供給方法に用いられる気化器は、気化室の形状が、鉛直線を軸とする球形、楕球形、樽形、円筒形、円錐形、円錐台形、半球形またはこれらに類似する形状若しくはこれらを組み合わせた形状である。例えば、図1の気化器は、気化室の形状が円筒形と半球形を組み合わせた形状の気化器である。本発明に用いられる気化器は、気化室の形状がこのような形状であれば特に制限はないが、好ましくは円筒形、または凸部が下方方向に向いた円錐形、円錐台形、半球形、若しくは凸部が下方方向に向くように円筒形と円錐形、円錐台形、半球形を組み合わせた形状である。

【0015】また、本発明に用いられる気化器の気化室は上述のような構成であるが、さらに気化室の端部が丸みをおびたものが好ましい。端部とは、平面または曲面が他の平面または曲面と交叉する部分を意味し、例えば円筒形では上面または下面の円周部分を示すものである。丸みをおびた気化室とする理由は、内壁面の端部においてガス置換が容易に行なわれ、ガスの滞留によって付着物が堆積することを防止するためである。尚、気化室の大きさは気化ガスの供給量によっても異なり一概には特定できないが、気化室の容積としては、通常は5～

5000 cm<sup>3</sup>、好ましくは20~1000 cm<sup>3</sup>程度である。

【0016】本発明に用いられる気化器の気化室1は、CVD原料供給口2、気化ガス出口3、キャリアガス供給口4を有しており、好ましくはキャリアガス供給口が気化室の上部に、気化ガス出口が気化室の下部に、CVD原料供給口がキャリアガス供給口と気化ガス出口の間となるように設定される。また、CVD原料供給口の向きは、通常は気化室内の中心部の方向になるように設定される。なお、気化室は複数個のCVD原料供給口を有していてもよく、このような場合にも、各々のCVD原料供給口の向きは、通常は気化室内の中心部の方向になるように設定される。

【0017】本発明に用いられる気化器においては、キャリアガス供給口の向きは、キャリアガスが気化容器内で旋回流を形成するように設けられる。好ましくは、図5のように、キャリアガス供給口の水平面における向き9が、キャリアガス供給口における気化室内壁の水平面の接線方向10に対して0度以上45度以下の角度を成し、かつキャリアガス供給口の水平面12に対する向き(11の12に対する向き)が、下向きに0度以上25度以下または上向きに0度以上15度以下の角度を成すような向きに設定される。

【0018】また、本発明においては、液体CVD原料を過熱させることなく極めて急速でかつ均一に気化させる必要があり、液体CVD原料と接触させて気化させるために使用する加熱されたキャリアガスの供給量を多くする必要がある。そのため、キャリアガス供給口の内径を、CVD原料供給口の内径よりも大きくすることが好ましく、その比が1.2~5.0:1程度となるようにされる。キャリアガス供給口の内径がCVD原料供給口の内径の1.2倍よりも小さい場合は、気化室に供給されるキャリアガスの流速が速くなり、液体CVD原料との接触加熱に悪影響を及ぼす虞を生じる。

【0019】さらに、本発明に用いられる気化器には、図3に示すように気化室の中央部に、形状が気化室の形状に略相似形である突起7が設けられることが好ましい。突起の設置形態については特に制限はないが、通常は気化室の上部に固定されて設けられる。突起を設ける場合その形状は、例えば図6のように気化室の形状が円筒形であれば突起の形状も円筒形となり、気化室の形状が円錐台形であれば突起の形状も円錐台形となるように設定される。また、突起と気化室の鉛直線方向の中心軸が一致し、気化室の内壁面と突起表面との間隙が任意の場所において一定の幅に保たれていることが好ましい。突起の形状をこのように設定することにより、気化室のキャリアガス供給口より供給されたキャリアガスを、気化室の内壁面に沿って滑らかに旋回させて気化ガス出口より排出させることが可能となる。

【0020】また、上述の突起には、液体原料の種類、

供給量、気化ガス濃度、その他の操作条件などに応じて所望の温度に設定できるような加熱手段が付与されることが好ましい。突起に加熱手段を付与する場合は、突起を通して気化室を精度良く加熱保温できれば特に限定されることがなく、通常はヒーターが突起に内蔵されて設けられるか、あるいはヒーターの一部が突起内に収納されるように設けられる。しかし、好ましくは気化室をより精度良く加熱保温するために、棒状ヒーターが図1あるいは図3のように突起の鉛直方向の中心軸上の位置に設置される。加熱温度については、液体原料の種類、供給量、気化ガス濃度、その他の操作条件などによっても異なるが、通常は40~250℃程度となるように設定できるものであればよい。

【0021】突起を設ける場合、突起の大きさは、通常は気化室の容積の1/30~4/5であり、好ましくは1/10~2/3である。突起の大きさが気化室の容積の1/30より小さい場合は、気化室を内部から十分に加熱することができず突起を設ける効果が低下する。突起の大きさが気化室の容積の4/5より大きい場合は、キャリアガスの旋回流が気化室内壁面の抵抗を受けることにより、均一な旋回流が得られなくなる不都合がある。

【0022】また、本発明に用いられる気化器においては、上述の加熱手段のほか、必要に応じて突起部以外の気化器本体の任意の場所に加熱手段を設けることができる。このような加熱手段も、液体原料の種類、供給量、気化ガス濃度、その他の操作条件などに応じて、所望の温度に加熱保温できるように構成される。加熱手段の設置形態については、突起に付与される加熱手段と同様に、気化室を精度良く加熱保温できればよく特に限定されることはない。

【0023】本発明の気化供給方法においては、気化器を使用する際に、気化器本体以外にも気化器の外部に加熱するための手段を設けることができる。このような加熱手段としては、気化器の外側にリボンヒーターを巻き付ける方法、気化器の形状にあわせたブロックヒーターで覆う方法、あるいは熱風循環や液体熱媒循環させる方法等がある。いずれの場合においても気化室を精度良く加熱保温できる方法であれば特に限定されない。加熱温度は、突起に付与される加熱手段と同様に、気化室の温度が40~250℃程度となるように設定される。

【0024】本発明の気化供給方法は、以上のような気化器を使用して、気化室内を加熱するとともに、気化室内の絶対圧力を80~120 kPaに保ちながら、液体CVD原料を気化させて半導体製造装置へ気化供給する方法である。本発明の気化供給方法において、キャリアガスは気化室に供給される前に加熱する必要がある。その加熱温度は、液体原料の種類、供給量、気化ガス濃度、その他の操作条件などによっても異なるが、通常は40~250℃程度である。また、液体CVD原料を過

熱させることなく極めて急速でかつ均一に気化させる必要があり、キャリアガスの流量は、気化器に導入される液体CVD原料の気化後の容積とキャリアガスの容積の比が、好ましくは1:30~1000、より好ましくは1:40~200であるように設定される。本発明において、CVD原料が複数種の場合は、前記CVD原料の容積はその合計量とする。尚、従来から行われている減圧下の気化供給における前記容積の比は、通常は1:1~10程度である。

【0025】本発明において、比較的多量の加熱されたキャリアガスは、気化室のキャリアガス供給口より供給され、気化室の内壁面、あるいは内壁面と突起の間隙を滑らかに旋回し気化ガス出口より排出される。このような加熱されたキャリアガスの流れにより、気化室の内壁、または、気化室の内壁及び突起からの熱伝達が容易になり、気化室内の温度の均一化を容易にはかることができるとともに、気化が困難な大気圧下においても、液体CVD原料を品質低下させることなく極めて効率よく気化させることができる。

【0026】図7は、本発明の気化供給方法を実施するための気化供給システムの一例を示す構成図である。大気圧下の気化供給においては、気化供給終了後、腐食性の高いCVD原料がキャリアガス供給口からキャリアガス配管に逆流する虞がある。従って、本発明の気化供給方法においては、気化供給終了後、減圧装置により気化器内を減圧し、液体CVD原料のキャリアガス供給管への逆拡散を防止することが好ましい。そのため、例えば図7に示すように、気化器が半導体製造装置を介さずに真空ポンプ等の減圧装置24に接続した構成とされることが好ましい。

【0027】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明がこれらにより限定されるものではない。

【0028】実施例1

図1及び図2のように気化室の形状が円筒形と半球形を組み合わせた形状である気化器を用いて、図7のような気化供給システムを作製した。気化室の円筒部は径が34mm、高さが35mmであり、半球部は径が34mmである。気化器には、3個の1.5mmの内径を有するCVD原料供給口及びCVD原料供給口の3倍の内径を有するキャリアガス供給口が設けられている。キャリアガス供給口の向きは、供給口における気化室内壁水平面の接線方向に一致するように設定されている。

【0029】このような装置を用いて、3系統の液体CVD原料供給ラインのうち、1系統の液体原料供給ラインを使用して、以下のようにテトラエトキシケイ素(TEOS)の気化供給試験を行なった。尚、気化率を測定するため、気化ガス出口には気化ガス中のCVD原料を捕取するための液体窒素冷却トラップを設けた。

【0030】気化室を大気圧に保ちながら、ガス加熱

器、気化器、及びキャリアガス供給ラインのブロックヒーターを160℃に加熱保温し、キャリアガス導入口から160℃に加熱した窒素キャリアガスを12.9L/min(0℃, 大気圧)の流量で気化室に供給した。次に、液体原料容器中のテトラエトキシケイ素を、精製ヘリウムガスの圧力によりマスフローコントローラーまで送液し、2.0g/minの流量で気化器に供給した。

(テトラエトキシケイ素の気化後の容積とキャリアガスの容積の比:1:60)

【0031】気化ガス出口において、気化ガスを60分間冷却捕取して、テトラエトキシケイ素の気化供給試験を終了した。冷却捕取した気化ガスの捕取量を電子天秤により測定し気化率を調べるとともに、FT-IRにより分析してテトラエトキシケイ素の変質の有無を調べた。その結果を表1に示す。

【0032】実施例2~5

実施例1の気化供給試験における窒素キャリアガスの供給量を各々4.3L/min、8.6L/min、17.2L/min、21.5L/min(0℃, 大気圧、テトラエトキシケイ素の気化後の容積とキャリアガスの容積の比は各々1:20、1:40、1:80、1:100)に変えたほかは実施例1と同様にして気化供給試験を行なった。各々の気化供給試験について、テトラエトキシケイ素の気化率及び変質の有無を調べた結果を表1に示す。

【0033】実施例6~8

実施例1の気化供給試験における気化器のキャリアガス供給口の内径を、各々CVD原料供給口と同じ内径、CVD原料供給口の2倍の内径、CVD原料供給口の4倍の内径に変えたほかは実施例1と同様にして気化供給試験を行なった。テトラエトキシケイ素の気化率及び変質の有無を調べた結果を表1に示す。

【0034】実施例9

実施例1の気化供給試験におけるCVD原料をテトラisopropoxysilane(TTIP)に替え、ガス加熱器、気化器、及びキャリアガス供給ラインのブロックヒーターの加熱保温温度を190℃に変えたほかは実施例1と同様にして気化供給試験を行なった。テトラisopropoxysilaneの気化率及び変質の有無を調べた結果を表1に示す。

【0035】実施例10

図3及び図4のように気化室の形状が円筒形と半球形を組み合わせた形状であり、突起の形状がこれに略相似形である気化器を製作した。気化器の形状、大きさは、ヒーターが付与された突起(円筒部:径16mm、高さ35mm、半球部:径16mm)を設けた以外は実施例1の気化器と同様である。この気化器を用いた以外は実施例1と同様にしてテトラエトキシケイ素の気化供給試験を行なった。テトラエトキシケイ素の気化率及び変質の有無を調べた結果を表1に示す。

## 【0036】実施例11

実施例10の気化供給試験におけるCVD原料をテトラiso-プロポキシチタンに替え、ガス加熱器、気化器、及びキャリアガス供給ラインのブロックヒーターの加熱保温温度を190℃に変えたほかは実施例10と同様にし

て気化供給試験を行なった。テトラiso-プロポキシチタンの気化率及び変質の有無を調べた結果を表1に示す。

## 【0037】

【表1】

	気化器	CVD原料	CVD原料供給口径	キャリアガス供給量	CVD原料 気化率(%)	変質
実施例1	図1	TEOS	1:3	1:60	98	無
実施例2	図1	TEOS	1:3	1:20	89	無
実施例3	図1	TEOS	1:3	1:40	94	無
実施例4	図1	TEOS	1:3	1:80	97	無
実施例5	図1	TEOS	1:3	1:100	98	無
実施例6	図1	TEOS	1:1	1:60	87	無
実施例7	図1	TEOS	1:2	1:60	96	無
実施例8	図1	TEOS	1:4	1:60	98	無
実施例9	図1	TTIP	1:3	1:60	98	無
実施例10	図3	TEOS	1:3	1:60	98	無
実施例11	図3	TTIP	1:3	1:60	98	無

※ CVD原料供給口径はCVD原料の供給口径との比を表わす

※ キャリアガス供給量はCVD原料の供給量との比を表わす

## 【0038】

【発明の効果】本発明の気化供給方法により、従来困難であった大気圧下における液体CVD原料の気化供給を、CVD原料の品質を低下させることなく、所望の濃度及び流量で効率よく行なうことが可能となった。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いられる気化器の一例を示す縦断面図

【図2】図1のA-A'面における断面図

【図3】本発明に用いられる図1以外の気化器の一例を示す縦断面図

【図4】図3のB-B'面における断面図

【図5】(1)本発明の気化器におけるキャリアーガス導入口の向きを例示する横断面図

(2)図5(1)のC-C'面における断面図

【図6】本発明に用いられる図1、図3以外の気化器の例を示す縦断面図

【図7】本発明の気化供給方法を適用した気化供給システムの一例を示す構成図

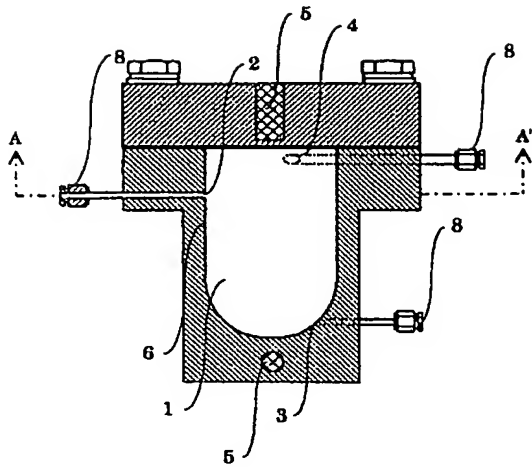
## 【符号の説明】

- 1 気化室
- 2 CVD原料供給口
- 3 気化ガス出口

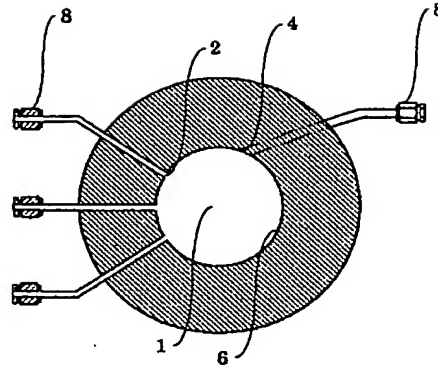
- 4 キャリアガス供給口
- 5 加熱手段(ヒーター)
- 6 気化室の内壁面
- 7 突起
- 8 継手
- 9 水平面におけるキャリアガス供給口の向き
- 10 キャリアガス供給口における気化室内壁の水平面の接線方向
- 11 垂直面におけるキャリアガス供給口の向き
- 12 キャリアガス供給口における水平面
- 13 液体原料容器
- 14 液体原料
- 15 液体流量制御部
- 16 気化器
- 17 バルブ
- 18 ガス予熱器
- 19 ガス流量制御器
- 20 キャリアガス供給ライン
- 21 CVD装置
- 22 ブロックヒーター
- 23 ヒーター内蔵バルブユニット
- 24 減圧装置(真空ポンプ)



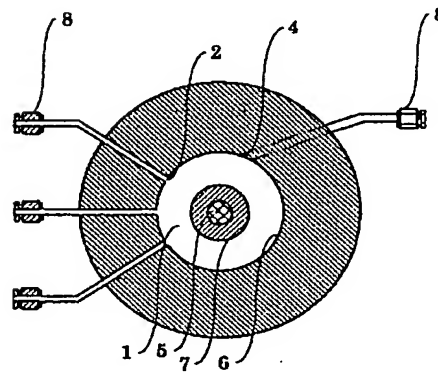
【図 1】



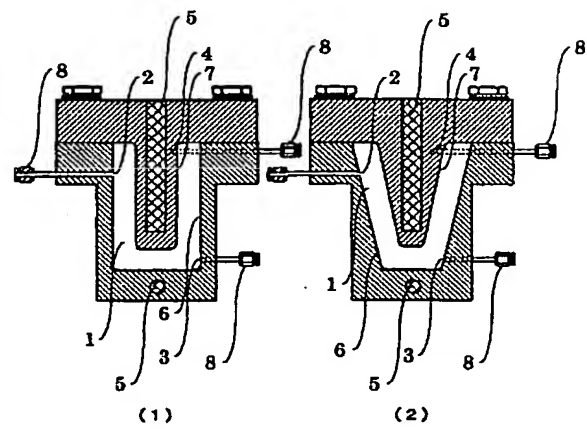
【図 2】



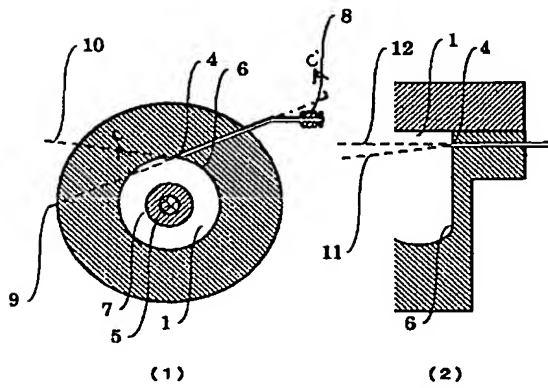
【図 4】



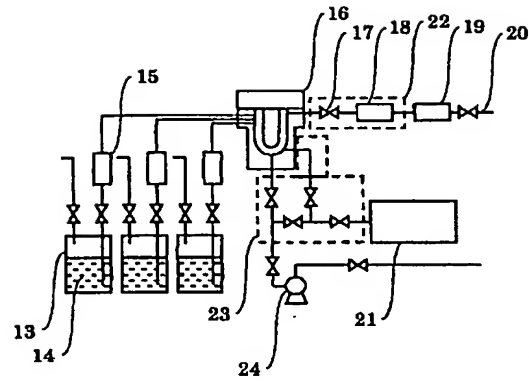
【図 6】



【図 5】



【図7】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K030 AA06 AA09 AA11 BA18 BA29  
FA01 JA09  
5F045 AA08 AB31 AB39 AC07 AC08  
AC09 AE29 BB19 EE02